

2
?S PN=JP 7179556

S1 1 PN=JP 7179556

?T S1/7

1/7/1

DIALOG(R)File 352:Derwent WPI

(c) 2001 Derwent Info Ltd. All rts. reserv.

010379640

WPI Acc No: 1995-280954/199537

Polyurethane mfr., useful for sheets, films, binder, car parts, and shoe soles, etc. - by reacting polyesterpolyol(s), 1,4-butanediol, and diisocyanate(s)

Patent Assignee: KURARAY CO LTD (KURS)

Number of Countries: 001 Number of Patents: 001

Patent Family:

Patent No	Kind	Date	Applicat No	Kind	Date	Week
JP 7179556	A	19950718	JP 9492164	A	19940428	199537 B

Priority Applications (No Type Date): JP 93283151 A 19931112

Patent Details:

Patent No	Kind	Lan Pg	Main IPC	Filing Notes
JP 7179556	A	5	C08G-018/42	

Abstract (Basic): JP 7179556 A

Polyurethane (PU) (having at least 75 of JIS-A hardness) obtained by reacting polyesterpolyols (mol.wt. 2500-3500), 1,4-butanediol and diisocyanates in molar ratio satisfying the equation $c/(a+b)$ is 1.01-1.10 (I), wherein the polyesterpolyol comprises a diol component (mainly 1,9-nonanediol and 3-methyl-1,5-pentanediol) and a dicarboxylic acid component, and satisfies the equation $d/(d+e)$ is 0.4-0.6 (II). a = mol. no. of polyesterdiols; b = mol. no. of 1,4-butanediol; c = mol. no. of diisocyanates; d = mol. fraction of 1,9-nonanediol in total diols; e = mol. fraction of 3-methyl-1,5-pentanediol in total diols.

Also claimed are (1) (the diisocyanate = 4,4'-diphenylmethanediisocyanate; (2) the polyesterpolyols is prepared by polycondnsn. of diols and dicarboxylic acids in the presence of a Ti-based esterfn. catalyst which is then deactivated; (3) mfg. method of a PU moulding by heat-treating the moulded PU at least 60deg.C.

USE - Product is used to substitute rubber/plastics in wide range of applications, e.g., sheet, film, chain, belt, rolls, caster, binder, car parts, shoe soles, packing material, damping material, elastic fibre and adhesives.

ADVANTAGE - Product excels in all aspects of hardness, heat resistance, cold resistance and compression set. By applying a heat treatment, performances are much improved.

Dwg. 0/0

Derwent Class: A25; F01; G03

International Patent Class (Main): C08G-018/42

International Patent Class (Additional): C08G-018/66

Translation
Attached.

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公開特許公報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平7-179556

(43) 公開日 平成7年(1995)7月18日

(51) Int.Cl. ⁸	識別記号	庁内整理番号	F I	技術表示箇所
C 0 8 G 18/42	N D W			
18/66	N E X			

審査請求 未請求 請求項の数4 O L (全 5 頁)

(21) 出願番号	特願平6-92164	(71) 出願人	000001085 株式会社クラレ 岡山県倉敷市酒津1621番地
(22) 出願日	平成6年(1994)4月28日	(72) 発明者	岩田 志都夫 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(31) 優先権主張番号	特願平5-283151	(72) 発明者	石黒 通裕 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(32) 優先日	平5(1993)11月12日	(72) 発明者	平井 広治 岡山県倉敷市酒津1621番地 株式会社クラレ内
(33) 優先権主張国	日本 (J P)		

(54) 【発明の名称】 ポリウレタンおよびそれからなる成形物の製造方法

(57) 【要約】

【目的】 耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能に優れた高硬度ポリウレタンを提供する。

【構成】 分子量が2500～3500の特定のポリエステルポリオール、1，4-ブタンジオールおよびジイソシアネート（特に4，4'-ジフェニルメタンジイソシアネート）を、特定割合で反応させて得られる高硬度ポリウレタンである。このポリエステルポリオールを構成するジオール成分は、1，9-ノナンジオールと3-メチル-1，5-ペンタンジオールとの特定割合の混合ジオールである。

【特許請求の範囲】

【請求項1】 分子量2500～3500のポリエステルポリオール、1, 4-ブタンジオールおよびジイソシアネートを、該ポリエステルポリオールのモル数a、1, 4-ブタンジオールのモル数bおよびジイソシアネートのモル数cが下記の数式 (I)

$$1.01 \leq c / (a + b) \leq 1.10 \quad (I)$$

を満足する割合で反応させて得られる、JIS-A硬度75以上のポリエステル系ポリウレタンであって、該ポリエステルポリオールが、主として1, 9-ノナンジオール成分および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分からなるジオール成分とジカルボン酸成分とを有し、全ジオール成分基準における1, 9-ノナンジオール成分のモル分率dおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分のモル分率eが下記の数式 (II)

$$0.4 \leq d / (d + e) \leq 0.6 \quad (II)$$

を満足することを特徴とするポリウレタン。

【請求項2】 該ジイソシアネートが4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートである請求項1記載のポリウレタン。

【請求項3】 該ポリエステルポリオールが、ジオールおよびジカルボン酸をチタン系エステル化触媒の存在下に重縮合させたのち、該チタン系エステル化触媒を失活させて得られたポリエステルポリオールである請求項1または2に記載のポリウレタン。

【請求項4】 請求項1、2または3に記載のポリウレタンを成形後、60℃以上の温度で熱処理することを特徴とするポリウレタン成形物の製造方法。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能に優れるポリウレタンおよびポリウレタンからなる成形物に関するものである。本発明のポリウレタンは、成形後、室温で放置しておくのみで耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能に優れる成形物を与え、また成形後、熱処理することにより性能が一層向上した成形物を与える。

【0002】

【従来の技術】熱可塑性ポリウレタンは、高弾性、耐摩耗性および耐油性に優れることなどの多くの特長を有するため、ゴムやプラスチックの代替材料として注目されており、通常のプラスチック成形加工法が適用できる成形材料として広範囲な用途で多量に使用されるようになっている。

【0003】

【発明が解決しようとする課題】しかしながら、熱可塑性ポリウレタンのうち耐熱性の良好なものは圧縮永久歪みまたは耐寒性において劣ることから、用途展開の拡大を図るうえで、耐熱性と圧縮永久歪みおよび耐寒性とを両立させた熱可塑性ポリウレタンが望まれている。しか

して本発明の目的の一つは、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能に優れるポリウレタンを提供することにある。また本発明の他の目的は、これらの優れた諸性能を効果的に発揮するポリウレタン成形物の製造方法を提供することにある。

【0004】

【課題を解決するための手段】本発明によれば、上記の目的の一つは、分子量2500～3500のポリエステルポリオール、1, 4-ブタンジオールおよびジイソシアネートを、該ポリエステルポリオールのモル数a、1, 4-ブタンジオールのモル数bおよびジイソシアネートのモル数cが下記の数式 (I)

【0005】

$$1.01 \leq c / (a + b) \leq 1.10 \quad (I)$$

【0006】を満足する割合で反応させて得られる、JIS-A硬度75以上のポリエステル系ポリウレタンであって、該ポリエステルポリオールが、主として1, 9-ノナンジオール成分および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分からなるジオール成分とジカルボン酸成分とを有し、全ジオール成分基準における1, 9-ノナンジオール成分のモル分率dおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分のモル分率eが下記の数式 (II)

【0007】

$$0.4 \leq d / (d + e) \leq 0.6 \quad (II)$$

【0008】を満足することを特徴とするポリウレタンを提供することにより達成される。また本発明の他の目的は、該ポリウレタンを成形後、60℃以上の温度で熱処理することを特徴とするポリウレタン成形物の製造方法を提供することにより達成される。

【0009】本発明において使用されるポリエステルポリオールは、主としてジオール成分およびジカルボン酸成分からなり、該ジオール成分は主として1, 9-ノナンジオール成分および3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分からなる。該ジオール成分中における1, 9-ノナンジオール成分のモル分率dおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオール成分のモル分率eは、上記数式 (II) を満足することが重要である。d / (d + e) の値が0.4未満の場合には、ポリウレタンの耐寒性が低下し、また0.6を越える場合には、耐熱性および圧縮永久歪みの性能が低下する。また本発明において使用されるポリエステルポリオールの分子量（数平均分子量）は2500～3500の範囲内である。ポリエステルポリオールの分子量が2500未満であると、得られるポリウレタンの耐熱性および圧縮永久歪みの性能が低下し、一方、3500を越える場合には、得られるポリウレタンの成形性、引張強度および透明性が不十分となる。

【0010】本発明で用いられるポリエステルポリオールにおけるジカルボン酸成分としては、炭素数が6～1

耐熱性 < 圧縮永久歪み < 成形性
 反発永久歪み
 don

2の直鎖脂肪族ジカルボン酸が好ましい。該脂肪族ジカルボン酸の例としてはアジピン酸、ピメリン酸、スベリン酸、アゼライン酸、セバシン酸等が挙げられる。またジオール成分は、1, 9-ノナンジオールおよび3-メチル-1, 5-ペンタンジオールのみであってもよいが、少量であれば他のジオールを補足的に使用してもよい。

【0011】ポリエステルポリオール製造法は特に限定されず、例えば、ジオール、ジカルボン酸またはそれらのエステル化物を原料として使用して、エステル化反応またはエステル交換反応による公知の重縮合法で製造することができる。なお、該重縮合においてチタン触媒、スズ触媒などのエステル化触媒を用いることが可能である。チタン系エステル化触媒を使用した場合には、重縮合後、得られたポリエステルポリオールに含まれる該触媒の失活処理を行うことが好ましい。失活処理としては、ポリエステルポリオールを加熱条件下に水と接触させる方法が好ましい。

【0012】本発明において使用可能なジイソシアネートとしては、例えば、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート、p-フェニレンジイソシアネート、トルイレンジイソシアネート、1, 5-ナフチレンジイソシアネート等を挙げることができる。これらの中でも、4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネートが特に好ましい。

【0013】熱可塑性ポリウレタンは、高分子ポリオール、鎖伸長剤およびジイソシアネートを反応させて得られるが、本発明においては、優れた耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の性能を確保するために、高分子ポリオールとして上記のポリエステルポリオール、鎖伸長剤として1, 4-ブタンジオールをそれぞれ使用し、かつポリエステルポリオール、鎖伸長剤およびジイソシアネートの相対使用量を上記数式(I)を満足する範囲内に設定することが重要である。すなわち、該ポリエステルポリオールのモル数a、1, 4-ブタンジオールのモル数bおよびジイソシアネートのモル数cが、 $c/(a+b)$ の値において1.01より小さい場合には、成形後においてポリウレタンの分子量が十分に増加しないために、耐熱性および圧縮永久歪みの性能が不十分な成形物しか得られない。逆に、 $c/(a+b)$ の値が1.10より大きい場合には、ポリウレタンの成形性が不良となり、熱可塑性の特長が発揮されにくくなる。 $c/(a+b)$ の値は、1.02~1.08の範囲内であることが好ましい。

【0014】ポリエステルポリオール、1, 4-ブタンジオールおよびジイソシアネートを重合して本発明のポリウレタンを製造する方法に関しては、公知のウレタン化反応の技術を採用することができる。中でも、実質的に溶媒の不存在的下で溶融重合することが好ましく、特に多軸スクリー型押出機を用いる連続溶融重合が好まし

い。なお、本発明のポリウレタンを製造するに際して、高分子ポリオール、鎖伸長剤およびジイソシアネートとして、少量であれば、上記のポリエステルポリオールおよび1, 4-ブタンジオール以外の化合物を併用してもよい。また、重合過程または重合後に、着色剤、滑剤、結晶核剤、難燃剤、紫外線吸収剤、酸化防止剤、耐光性改良剤、加水分解防止剤、防霉剤などの添加剤を適宜加えてもよい。

【0015】本発明のポリウレタンにおいては、優れた耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の性能を確保するために、硬度(JIS-A)が7.5以下であることが重要である。

【0016】本発明のポリウレタンは、対数粘度(η_{inh})が0.5~2.1dl/gの範囲にあることが好ましい。この範囲とすることにより、耐熱性、圧縮永久歪みおよび成形性における優れた性能が一層顕著となる。なお対数粘度は、試料を0.5g/dlとなるように0.05Mのn-ブチルアミンのN, N-ジメチルホルムアミド溶液に溶解し、24時間後、30℃でウッペローデ型粘度計により溶液粘度を測定し、次式より求めることができる。

$$\eta_{rel} = t/t_0$$

$$\eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/c$$

t : 溶液の流下時間(秒)

t₀ : 溶媒の流下時間(秒)

η_{rel} : 比粘度

c : ポリウレタン(試料)の濃度(g/dl)

【0018】本発明のポリウレタンは、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能において優れる。本発明のポリウレタンは射出成形等の成形に供することができ、得られる成形物は、本発明のポリウレタンに由来する上記の優れた諸性能を発揮する。更に圧縮永久歪み等の性能は、成形後、得られた成形物を60℃以上で、成形物に変形しない温度、特に80~110℃の範囲内の温度で熱処理することにより一層優れた性能となる。従って、本発明のポリウレタンの具体的な用途としては、シート、フィルム、スクイージ、チェーン、ベルト、スクリーン、チューブ、複写用クリーニングブレード、紙送りロール、各種ロール、ギア、キャスター、バインダー、ソリッドタイヤ、パッキング材、自動車部品、鞋底、スポーツシューズ、接着剤、機械部品、防振材、制振材、弾性繊維など従来からポリウレタンの成形に用いられてきた射出成形、押出成形等により得ることができる成形品である。

【0019】

【実施例】以下、実施例により本発明を具体的に説明する。なお、実施例において、硬度、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性は以下の方法により測定した。

【0020】[硬度] 射出成形により得られた厚さ6mmの成形サンプルを用い、ショアーA硬度計により測定

した。

【0021】〔耐熱性〕射出成形により得られた厚さ4mmの成形サンプルを用いてヒカット軟化温度を測定し、耐熱性の指標とした。ヒカット軟化温度の測定荷重は1kgfとし、JIS-K-7206に準じて測定した。

【0022】〔圧縮永久歪み〕射出成形により得られた厚さ20mmの成形サンプルを用いて、JIS-K-6301に準拠した方法（熱処理条件：70℃×22時間）で測定を行った。

【0023】〔耐寒性〕射出成形により得られた厚さ2mmの成形円板から試験片を作製した。この試験片の動的粘弾性を周波数11Hzで測定し、動的損失弾性率

（E''）がピークとなる温度（T α ）を求め耐寒性の指標とした。

【0024】〔耐加水分解性〕射出成形により得られた厚さ2mmの成形円板から作成したダンベル状試験片を70℃、95%の相対湿度下に3週間放置し、その前後での試験片の破断強度を測定し、該放置前の強度に対する放置後の強度の保持率を求めて耐加水分解性の指標とした。

【0025】実施例で用いた化合物は、略号を用いて示した。略号が意味する化合物名を、下記の表1に示す。

【0026】

【表1】

略号	化合物
BD	: 1, 4-ブタンジオール
MPD	: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール
ND	: 1, 9-ノナンジオール
PNMA	: ND, MPDおよびアジピン酸から得られたポリエステルジオール
MDI	: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

【0027】〔参考例1〕（PNMA-Aの製造）ND1920g、MPD1416gおよびアジピン酸2920gを反応器に仕込み、減圧下、200℃で、生成する水を系外に留去しながらエステル化反応を行った。反応物の酸価が30以下になった時点でテトライソプロピルチタネート90mgを加え、200～100mmHgに減圧しながら重縮合反応を開始した。酸価が1.0になった時点で真空ポンプにより徐々に真空度を上げて反応を完結させた。その結果、数平均分子量3000、ND/MPD=1/1（モル比）のPNMAを5090g得た（以下、ここで得られたポリエステルジオールを「PNMA-A」という）。

【0028】〔参考例2〕（チタン系触媒の失活）

参考例1で得られたPNMA-A5000gを100℃

に加熱し、これに水150g（3重量%）を加えた。攪拌しながらさらに2時間加熱を続けることによりチタン系触媒を失活させ、減圧下で水を留去した（この処理により得られたポリエステルジオールを「PNMA-B」という）。

【0029】〔参考例3～7〕使用するジオールを変更する以外は参考例1および2に準じて、エステル化反応、重縮合反応および触媒失活処理を行い、それぞれポリエステルジオールを得た。得られたポリエステルジオールのジオール成分および分子量（数平均分子量）を、それぞれ表2に示す。

【0030】

【表2】

	ポリエステルジオール	ジオール 成分 (モル比)	チタン系触媒失活	分子量
参考例 3	PNMA-C	ND/MPD (60/40)	有り	3010
参考例 4	PNMA-D	ND/MPD (50/50)	有り	2065
参考例 5	PNA -A	ND	有り	3025
参考例 6	PMPA-A	MPD	有り	3005
参考例 7	PBA -A	BD	有り	3030

【0031】〔実施例1〕参考例2で得られたPNMA-B、BDおよび50℃に加熱熔融したMDIを、下記表3に示すように、PNMA-B:BD:MDIのモル比で1:5.60:6.86で、かつこれらの総量が200g/minとなるように、定量ポンプから、30mmφでL/D=36の同軸方向に回転する二軸スクルー型押出機に連続的に仕込み、260℃の温度で連続溶融重合反応を行った。生成した熱可塑性ポリウレタンの溶融物をストランド状で水中に連続的に押出し、次いで

ベレタイザーで切断し、ペレットに成形した。このペレットを80℃で20時間除湿乾燥後、200℃で射出成形して測定用サンプルを作製し、80℃で8時間または20℃で1週間放置した後に対数粘度、硬度、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性を測定した。得られた結果を、下記表4に示す。

【0032】〔実施例2～4〕ポリエステルジオールの種類および各原料化合物の使用割合として表3に示す条件を採用する以外は実施例1と同様にして重合およびベ

レット化を行い、それぞれ熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。実施例1と同様にして、得られたペレットの乾燥および射出成形を行い、80℃で8時間または20℃で1週間放置した試料の物性を測定した。得られた結果を表4に示す。

【0033】【比較例1～7】ポリエステルジオールの種類および各原料化合物の使用割合として表3に示す条件を採用する以外は実施例1と同様にして重合およびペ

レット化を行い、それぞれ熱可塑性ポリウレタンのペレットを得た。実施例1と同様にして、得られたペレットの乾燥および射出成形を行い、80℃で8時間または20℃で1週間放置した試料の物性を測定した。得られた結果を表4に示す。

【0034】

【表3】

	ポリエステルジオール (A) (モル)	MDI (モル)	BD (モル)	MDI A+BD (モル比)
実施例 1	PNMA-B (1.0)	6.86	5.60	1.04
実施例 2	PNMA-B (1.0)	7.13	5.60	1.08
実施例 3	PNMA-C (1.0)	6.86	5.60	1.04
実施例 4	PNMA-B (1.0)	3.02	1.90	1.04
比較例 1	PNMA-B (1.0)	6.53	5.60	0.99
比較例 2	PNMA-D (1.0)	4.58	3.40	1.04
比較例 3	PNA -A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 4	PMPA-A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 5	PBA -A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 6	PBA -A (1.0)	3.02	1.90	1.04

【0035】

【表4】

	成形物物性					
	アニーリング条件 (20℃×1週間)		アニーリング条件 (左: 80℃×15時間/右: 20℃×1週間)			20℃×1週間
	硬度 (JIS-A)	耐寒性 (℃)	η_{inh} (dl/g)	耐熱性 (℃)	圧縮永久歪み (%)	耐加水分解性 保持率 (%)
実施例 1	91	-46	1.45/1.35	162/160	20/31	92
実施例 2	92	-48	1.49/1.45	164/160	17/29	93
実施例 3	90	-44	1.42/1.35	166/161	18/26	92
実施例 4	75	-52	1.44/1.42	125/110	9/25	88
比較例 1	90	-45	0.85/0.82	132/129	39/55	72
比較例 2	92	-35	1.43/1.32	122/116	35/53	89
比較例 3	91	-15	1.34/1.28	172/168	21/32	95
比較例 4	90	-55	1.42/1.32	139/133	37/50	68
比較例 5	90	-42	1.43/1.33	119/110	45/70	45
比較例 6	75	-58	1.42/1.32	85/72	18/42	61

【0036】上記表4から、本発明のポリウレタンは、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能において優れること、および成形後の熱処理により成形物の圧縮永久歪みが一層良好となることがわかる（実施例1～4）。これに対し、ポリエステルジオールのジオール成分、ポリエステルジオールの分子量またはポリウレタン原料化合物の相対使用量において本発明とは相違するポリウレタンでは、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の

うち少なくとも一つの性能が不良であることがわかる（比較例1～7）。

【0037】

【発明の効果】本発明によれば、耐熱性、圧縮永久歪みおよび耐寒性の全ての性能に優れる高硬度ポリウレタンが提供される。該ポリウレタンからなる成形物は、熱処理することにより一層優れた性能を発揮する。

* NOTICES *

ENGLISH TRANSLATION OF JP '556

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

CLAIMS

[Claim(s)]

[Claim 1] The number b of mols of number [of this polyester polyol] a of mols, 1, and 4-butanediol and the number c of mols of diisocyanate are the following formula (I) about polyester polyol, 1, and 4-butanediol and diisocyanate of molecular weight 2500-3500.

$1.01 \leq c/(a+b) \leq 1.10$ (I)

Mole fraction [of 1 / in / all diol component criteria / it has the diol component and dicarboxylic-acid component which are made to react at a rate which carries out ** satisfactory, and are obtained and which it is with an JIS-A degrees of hardness of 75 or more polyester system polyurethane, and this polyester polyol becomes mainly from 1 and 9-nonane diol component and a 3-methyl-1,5-pentanediol component, and], and 9-nonane diol component / d, and mole fraction e of a 3-methyl-1,5-pentanediol component are the $0.4 \leq d/(d+e) \leq 0.6$ (II)

Polyurethane characterized by carrying out ** satisfactory.

[Claim 2] Polyurethane according to claim 1 this diisocyanate of whose is 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate.

[Claim 3] Polyurethane according to claim 1 or 2 this polyester polyol of whose is a polyester polyol which this titanium system esterification catalyst was made to deactivate, and was obtained after carrying out the polycondensation of a diol and the dicarboxylic acid to the bottom of existence of a titanium system esterification catalyst.

[Claim 4] The manufacture method of the polyurethane moldings characterized by heat-treating at the temperature of 60 degrees C or more after fabricating polyurethane according to claim 1, 2, or 3.

[Translation done.]

* NOTICES *

Japan Patent Office is not responsible for any damages caused by the use of this translation.

1. This document has been translated by computer. So the translation may not reflect the original precisely.
2. **** shows the word which can not be translated.
3. In the drawings, any words are not translated.

DETAILED DESCRIPTION

[Detailed Description of the Invention]

[0001]

[Industrial Application] this invention relates to the moldings which consists of the polyurethane and this polyurethane which are excellent in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances. The polyurethane of this invention gives after fabrication the moldings which is excellent in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances only leaving it at a room temperature, and a performance gives after fabrication the moldings which improved further by heat-treating.

[0002]

[Description of the Prior Art] Since thermoplastic polyurethane has many features, such as excelling in high elasticity, abrasion resistance, and oil resistance, it attracts attention as alternate material of rubber or plastics, and is used so much for a use wide range as a molding material which can apply the usual plastic-molding processing method.

[0003]

[Problem(s) to be Solved by the Invention] However, among thermoplastic polyurethane, from a heat-resistant good thing being inferior in a compression set or cold resistance, when aiming at expansion of use expansion, thermoplastic polyurethane which reconciled thermal resistance, a compression set, and cold resistance is desired. Carrying out a deer, one of the purposes of this invention is to offer the polyurethane which is excellent in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances. Moreover, other purposes of this invention are to offer the manufacture method of a polyurethane moldings of demonstrating many of these outstanding performances effectively. *

[0004]

[Means for Solving the Problem] According to this invention, for one of the above-mentioned purposes, the number b of mols of number [of this polyester polyol] a of mols, 1, and 4-butanediol and the number c of mols of diisocyanate are the following formula (I) about polyester polyol, 1, and 4-butanediol and diisocyanate of molecular weight 2500-3500.

[0005]

$$1.01 \leq c/(a+b) \leq 1.10 \text{ (I)}$$

[0006] Mole fraction [of 1 / in / all diol component criteria / it has the diol component and dicarboxylic-acid component which are made to react at a rate which carries out ** satisfactory, and are obtained and which it is with an JIS-A degrees of hardness of 75 or more polyester system polyurethane, and this polyester polyol becomes mainly from 1 and 9-nonane diol component and a 3-methyl-1,5-pentanediol component, and], and 9-nonane diol component / d, and mole fraction e of a 3-methyl-1,5-pentanediol component are the

[0007]

$$0.4 \leq d/(d+e) \leq 0.6 \text{ (II)}$$

[0008] It is attained by offering the polyurethane characterized by carrying out ** satisfactory. Moreover, other purposes of this invention are attained after fabricating this polyurethane by offering the manufacture method of the polyurethane moldings characterized by heat-treating at the temperature of 60 degrees C or more.

[0009] The polyester polyol used in this invention mainly consists of a diol component and a dicarboxylic-acid component, and this diol component mainly consists of a 1 and 9-nonane diol component and a 3-methyl-1,5-pentanediol component. It is important for 1 in this diol component, mole fraction [of 9-nonane diol component] d, and mole fraction e of a 3-methyl-1,5-pentanediol component to satisfy the above-mentioned formula (II). In the cold resistance of polyurethane falling when the value of $d/(d+e)$ is less than 0.4, and exceeding 0.6, thermal resistance and the performance of a compression set fall. Moreover, the molecular weight (number average molecular weight) of the polyester polyol used in this invention is within the limits of 2500-3500. The thermal resistance of the polyurethane obtained as the molecular weight of a polyester polyol is less than 2500, and the

performance of a compression set, and on the other hand, in exceeding the moldability, tensile strength, and transparency of the polyurethane obtained become inadequate.

[0010] As a dicarboxylic acid component in the polyester polyol used by this invention, the straight chain aliphatic dicarboxylic acid of 6-12 has a desirable carbon number. As an example of this aliphatic dicarboxylic acid, an adipic acid, a pimelic acid, a suberic acid, an azelaic acid, a sebacic acid, etc. are mentioned. Moreover, although they may be only 1 and 9-nonane diol and 3-methyl-1,5-pentanediol, as long as the diol component is little, other diols may be additionally used for it.

[0011] Especially the manufacturing method of a polyester polyol cannot be limited, for example, can use a diol, dicarboxylic acids, or those esterification objects as a raw material, and can manufacture them by the well-known polycondensation method by the esterification reaction or the ester exchange reaction. In addition, it is possible to use esterification catalysts, such as a titanium catalyst and a tin catalyst, in this polycondensation. When a titanium system esterification catalyst is used, it is desirable to perform deactivation processing of this catalyst included in the obtained polyester polyol after a polycondensation. As deactivation processing, the method of contacting a polyester polyol in water under a heating condition is desirable.

[0012] In this invention, 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate, p-phenylene diisocyanate, toluylene diisocyanate, 1, and 5-naphthylene diisocyanate etc. can be mentioned as usable diisocyanate, for example. Also in these, especially 4 and 4'-diphenylmethane diisocyanate is desirable.

[0013] Although a macromolecule polyol, a chain extension agent, and diisocyanate are made to react and it is obtained, in order to secure the outstanding thermal resistance and the outstanding compression set, and a cold-resistant performance in this invention, it is important for thermoplastic polyurethane to use 1 and 4-butanediol as the above-mentioned polyester polyol and a chain extension agent as a macromolecule polyol, respectively, and to set up a polyester polyol, a chain extension agent, and the amount of the relativity used of diisocyanate within limits which satisfy the above-mentioned formula (That is, since the molecular weight of polyurethane does not fully increase [the number b of mols of number / of this polyester polyol / a of mols, 1, and 4-butanediol, and the number c of mols of diisocyanate] after fabrication in the value of $c/(a+b)$ in being smaller than 1.01, only a moldings with inadequate thermal resistance and performance of a compression set is obtained. On the contrary, when the value of $c/(a+b)$ is larger than 1.10, the moldability of polyurethane becomes poor and the thermoplastic feature becomes is hard to be demonstrated. As for the value of $c/(a+b)$, it is desirable that it is within the limits of 1.02-1.08.

[0014] About the method of carrying out the polymerization of polyester polyol, 1, and 4-butanediol and the diisocyanate, and manufacturing the polyurethane of this invention, the technology of a well-known urethane-ized reaction is employable. Especially it is desirable to carry out a melting polymerization under un-existing [of a solvent] substantially, and the continuation melting polymerization using a multiaxial screw die pressing appearance machine is especially desirable. In addition, it faces manufacturing the polyurethane of this invention, and as a macromolecule polyol, a chain extension agent, and diisocyanate, as long as it is little, you may use together compounds other than above-mentioned polyester polyol and 1, and 4-butanediol. Moreover, you may add suitably additives, such as a coloring agent, lubricant, a crystalline-nucleus agent, a flame retarder, an ultraviolet ray absorbent, an antioxidant, a light-fast improvement agent, a hydrolysis inhibitor, and an antifungal agent, after polymerization process or a polymerization.

[0015] In the polyurethane of this invention, in order to secure the outstanding thermal resistance and the outstanding compression set, and a cold-resistant performance, it is important that a degree of hardness (JIS-A) is 75 or more.

[0016] the polyurethane of this invention -- a logarithm -- it is desirable that viscosity (η_{inh}) is in the range of 0.5 - 2.1 dl/g By considering as this range, the outstanding performance in thermal resistance, a compression set, and a moldability becomes much more remarkable. in addition, a logarithm -- viscosity can dissolve a sample in the N,N-dimethylformamide solution of the n butylamine of 0.05M so that it may become 0.5 g/dl, it can measure solution viscosity with a UBBERODE type viscometer at 30 degrees C 24 hours after, and can ask for it from the following formula

[0017] $\eta_{rel} = t/t_0 \eta_{inh} = \ln(\eta_{rel})/ct$: Flowing-down time of a solution (second)

t_0 : flowing-down time of a solvent (second)

η_{rel} : Specific viscosity c : Concentration of polyurethane (sample) (g/dl)

[0018] The polyurethane of this invention is excellent in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances. Being able to present fabrication of injection molding etc. with the polyurethane of this invention, the moldings obtained demonstrates many performances which were excellent in the above originating in the polyurethane of this invention. Furthermore, performances, such as a compression set, turn into temperature which is 60 degrees C or more and a moldings does not deform for the obtained moldings after fabrication, and a performance which was further excellent by heat-treating especially at the temperature within

the limits of 80-110 degrees C. Therefore, they are the mold goods which are obtained from the former, such as a sheet, a film, a squeegee, a chain, a belt, a screen, a tube, the cleaning blade for a copy, an ejection roll, various rolls, a gear, an axle-pin rake, a binder, a solid tire, packing material, autoparts, a sole, sports shoes, adhesives, a machine part, a vibroisolating material, a sound deadener, and an elastic fiber, by injection molding used for fabrication of polyurethane, extrusion molding, etc. as a concrete use

[0019]

[Example] Hereafter, an example explains this invention concretely. In addition, in the example, a degree of hardness, thermal resistance, a compression set, and cold resistance were measured by the following methods.

[0020] It measured with the Shore A hardness meter using the forming sample with a thickness of 6mm obtained by [degree-of-hardness] injection molding.

[0021] The BIKATTO softening temperature was measured using the forming sample with a thickness of 4mm obtained by [heat-resistant] injection molding, and it considered as the heat-resistant index. The measuring load of a BIKATTO softening temperature set to 1kgf, and was measured according to JIS-K -7206.

[0022] It measured using the forming sample with a thickness of 20mm obtained by [compression set] injection molding by the method (heat treatment conditions : 70 degree-Cx 22 hours) based on JIS-K -6301.

[0023] The piece of a forming disk blank test with a thickness of 2mm obtained by [cold-resistant] injection molding was produced. The dynamic viscoelasticity of this test piece was measured on the frequency of 11Hz, and the dynamic loss modulus (E'') considered as the cold-resistant index in quest of the temperature (Talpha) used as a peak.

[0024] The dumbbell specimen created from the forming disk with a thickness of 2mm obtained by [adding-water-proof resolvability] injection molding was left for three weeks under 70 degrees C and 95% of relative humidity, the breaking strength of the test piece in it order was measured, and it considered as the index of adding-water-proof resolvability in quest of the retention of the intensity after the neglect to the intensity before this neglect.

[0025] The compound used in the example was shown using the cable address. The compound name which a cable address means is shown in the following table 1.

[0026]

[Table 1]

略号	化合物
BD	: 1, 4-ブタンジオール
MPD	: 3-メチル-1, 5-ペンタンジオール
ND	: 1, 9-ノナンジオール
PNMA	: ND, MPDおよびアジピン酸から得られたポリエステルジオール
MDI	: 4, 4'-ジフェニルメタンジイソシアネート

[0027] [The example 1 of reference] (manufacture of PNMA-A)

ND1920g, MPD1416g, and 2920g of adipic acids were taught to the reactor, and the esterification reaction was performed under reduced pressure, distilling off the water generated at 200 degrees C out of a system. The polycondensation reaction was started having added tetrapod isopropyl titanate 90mg and decompressing to 200 - 100mmHg, when the acid number of a reactant became 30 or less. When the acid number was set to 1.0, the degree of vacuum was gradually raised with the vacuum pump, and the reaction was completed. Consequently, number average molecular weight 3000 and 5090g of PNMA(s) of ND/MPD=1 / 1 (mole ratio) were obtained (the polyester diol obtained here is hereafter called "PNMA-A").

[0028] [The example 2 of reference] (deactivation of a titanium system catalyst)

PNMA-A5000g obtained in the example 1 of reference was heated at 100 degrees C, and 150g (3 % of the weight) of water was added to this. Stirring, by continuing heating for further 2 hours, the titanium system catalyst was made to deactivate and water was distilled off under reduced pressure (the polyester diol obtained by this processing is called "PNMA-B").

[0029] Except changing the diol which carries out the [examples 3-7 of reference] use, according to the examples 1 and 2 of reference, esterification reaction, polycondensation reaction, and catalyst deactivation processing were performed, and the polyester diol was obtained, respectively. The diol component and molecular weight (number average molecular weight) of a polyester diol which were obtained are shown in Table 2, respectively.

[0030]

[Table 2]

	ポリエステルジオール	ジオール (モル比)	チタン系触媒 失活	分子量
参考例 3	PNMA-C	ND/MPD (60/40)	有り	3010
参考例 4	PNMA-D	ND/MPD (50/50)	有り	2065
参考例 5	PNA -A	ND	有り	3025
参考例 6	PMPA-A	MPD	有り	3005
参考例 7	PBA -A	BD	有り	3030

[0031] MDI which carried out heating fusion should be shown in the following table 3 at PNMA-B and BD which were obtained in the example 2 of [example 1] reference, and 50 degrees C. From the metering pump, it taught continuously the 2 shaft screw die pressing appearance machine which rotates in the direction of the same axle of ratio-of-length-to-diameter=36 by 30mmphi, and continuation melting polymerization reaction was performed at the temperature of 260 degrees C so that it might be 1:5.60:6.86 in the mole ratio of PNMA-B:BD:MDI and these total amounts might serve as 200 g/min. The melt of the generated thermoplastic polyurethane was underwater extruded continuously by the shape of a strand, and, subsequently it cut by the pelletizer, and fabricated on the pellet. after carrying out injection molding of this pellet at 200 degrees C after 20-hour moisture absorption and drying by 80 degrees C, producing the sample for measurement and leaving it for one week at 8 hours or 20 degrees C in 80 degrees C -- a logarithm -- viscosity, a degree of hardness, thermal resistance, a compression set, and cold resistance were measured The obtained result is shown in the following table 4.

[0032] Except adopting the conditions shown in Table 3 as the kind of [examples 2-4] polyester diol, and an operating rate of each raw material compound, a polymerization and pelletizing were performed like the example 1, and the pellet of thermoplastic polyurethane was obtained, respectively. The dryness and injection molding of a pellet which were obtained were performed like the example 1, and the physical properties of the sample left for one week at 8 hours or 20 degrees C in 80 degrees C were measured. The obtained result is shown in Table 4.

[0033] Except adopting the conditions shown in Table 3 as the kind of [examples 1-7 of comparison] polyester diol, and an operating rate of each raw material compound, a polymerization and pelletizing were performed like the example 1, and the pellet of thermoplastic polyurethane was obtained, respectively. The dryness and injection molding of a pellet which were obtained were performed like the example 1, and the physical properties of the sample left for one week at 8 hours or 20 degrees C in 80 degrees C were measured. The obtained result is shown in Table 4.

[0034]

[Table 3]

	ポリエステルジオール (A) (モル)	MDI (モル)	BD (モル)	MDI A+BD (モル比)
実施例 1	PNMA-B (1.0)	6.86	5.60	1.04
実施例 2	PNMA-B (1.0)	7.13	5.60	1.08
実施例 3	PNMA-C (1.0)	6.86	5.60	1.04
実施例 4	PNMA-B (1.0)	3.02	1.90	1.04
比較例 1	PNMA-B (1.0)	6.53	5.60	0.99
比較例 2	PNMA-D (1.0)	4.58	3.40	1.04
比較例 3	PNA -A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 4	PMPA-A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 5	PBA -A (1.0)	6.86	5.60	1.04
比較例 6	PBA -A (1.0)	3.02	1.90	1.04

[0035]

[Table 4]

成形物物						
	アニーリング条件 (20℃×1週間)		アニーリング条件 (左: 80℃×15時間/右: 20℃×1週間)			20℃×1週間
	硬度 (JIS-A)	耐寒性 (℃)	η_{inh} (dl/g)	耐熱性 (℃)	圧縮永久歪 み (%)	耐加水分解性 保持率 (%)
実施例 1	91	-46	1.45/1.35	162/160	20/31	92
実施例 2	92	-48	1.49/1.45	164/160	17/29	93
実施例 3	90	-44	1.42/1.35	166/161	18/26	92
実施例 4	75	-52	1.44/1.42	125/110	9/25	88
比較例 1	90	-45	0.85/0.82	132/129	39/55	72
比較例 2	92	-35	1.43/1.32	122/116	35/53	89
比較例 3	91	-15	1.34/1.28	172/168	21/32	95
比較例 4	90	-55	1.42/1.32	139/133	37/50	68
比較例 5	90	-42	1.43/1.33	119/110	45/70	45
比較例 6	75	-56	1.42/1.32	85/72	18/42	61

[0036] From the above-mentioned table 4, the polyurethane of this invention understands a bird clapper as the compression set of a moldings being much more good with heat treatment after excelling in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances, and fabrication (examples 1-4). On the other hand, with the polyurethane which is different from this invention in the molecular weight of the diol component of a polyester diol, and a polyester diol, or the amount of the relativity used of a polyurethane raw material compound, it turns out that at least one performance is poor thermal resistance, a compression set, and among cold resistance (examples 1-7 of comparison).

[0037]

[Effect of the Invention] According to this invention, the high degree-of-hardness polyurethane which is excellent in thermal resistance, a compression set, and all cold-resistant performances is offered. The moldings which consists of this polyurethane demonstrates the further excellent performance by heat-treating.

[Translation done.]